Citation　11

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　　(12) **公開特許公報**（Ａ）　　(11)特許出願公開番号

**特開平8－92274**

(43)公開日　平成８年(1996)４月９日

| (51)Int.Cl.⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | ＦＩ | 技術表示箇所 |
|---|---|---|---|---|
| Ｃ０７Ｈ　13/06 | | | | |
| Ｃ０８Ｂ　37/00 | Ｚ | 7433－4Ｃ | | |

審査請求　未請求　請求項の数３　ＯＬ　（全 10 頁）

(21)出願番号　特願平6－230126

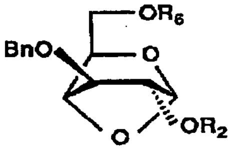
(22)出願日　平成６年(1994)９月27日

特許法第30条第１項適用申請有り　1994年４月３日、日本木材学会主催の「第44回日本木材学会大会」において文書をもって発表

(71)出願人　000183484
日本製紙株式会社
東京都北区王子１丁目４番１号
(72)発明者　上高原　浩
京都府京都市左京区田中西高原町５
(72)発明者　中坪　文明
京都府宇治市五ヶ庄一里塚25－58
(72)発明者　村上　浩二
京都府京都市左京区松ヶ崎呼返町32
(74)代理人　弁理士　河澄　和夫

(54)【発明の名称】　（１，５）－β－グルコフラナン誘導体、およびその製造方法

(57)【要約】
【目的】　新規な(1,5)-β－グルコフラナン誘導体、およびその製造方法の提供。
【構成】　下記のような無水1,4-グルコース誘導体を特定の反応条件下で開環重合させて、(1,5)-β－グルコフラナン誘導体を高収率に得る。
【化１】

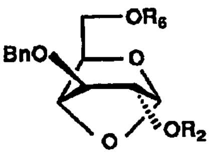


(monomer　２：$R_2$ ＝ピバロイル基、R6 ＝ベンジル基)

【特許請求の範囲】

【請求項１】 1,4-アンヒドロ-3,6- ジ-O- ベンジル-2-O- ピバロイル- $\beta$-D- グルコピラノシド（monomer ２）を、ルイス酸触媒下、monomer ２を溶解する溶媒（但しニトロベンゼンを除く）中で、 -20℃以下の温度で開環重合させることを特徴とする(1,5)-$\beta$－グルコフラナン誘導体の製造方法。

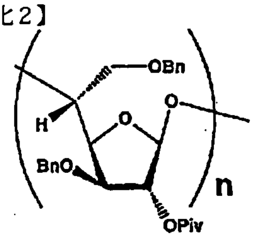
【化１】



(monomer ２：$R_2$ ＝ピバロイル基、R6 ＝ベンジル基)

【請求項２】 一般式（１）で表される(1,5)-$\beta$－グルコフラナン誘導体。

【化２】

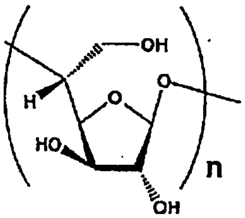


（１）

（ここで、Ｐｉｖは、ピバロイル基を表し、Ｂｎは、ベンジル基を表す。ｎは、２～50の整数を表す。）

【請求項３】 一般式（２）で表される(1,5)-$\beta$－グルコフラナン。

【化３】



（２）

（ここで、ｎは、２～50の整数を表す。）

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な(1,5)-$\beta$－グルコフラナン誘導体、およびその製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】近年、多糖類は、機能性、多様性、安全性などの点で注目が集まっており、各種機能性材料の素材として期待されている。多糖類は、構成単位の単糖の種類、単糖の構造、結合位置、結合様式などの違いにより、分類することが可能である。

【０００３】例えば、構成単位の単糖がグルコースである場合、その多糖は、“グルカン”と呼ばれ、アミロース、アミロペクチン、セルロースなどが代表的な多糖である。言い換えれば、グルカンとは、グルコースのホモポリマーのことである。グルカンは、さらにグルコースの構造により分類される。グルコースが六員環構造（ピラノース環構造）である場合、そのグルカンは“グルコピラナン”と呼ばれ、一方、グルコースが五員環構造（フラノース環構造）である場合、そのグルカンは“グルコフラナン”と呼ばれている。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】しかし、天然の既知のグルカンは、グルコピラナンであり、グルコフラナンについては全く知られていない。

【０００５】また一方、グルコフラナンの製造方法については、例えば、1985年に瓜生らがC-2,C-3,C-6位の水酸基をベンジル基で保護した1,4-無水グルコース誘導体から(1,5)-$\alpha$－グルコフラナン誘導体の合成を報告している（マクロモレキュルズ(Macromolecules),18,599-605(1985)）に過ぎず、(1,5)-$\beta$－グルコフラナン誘導体の製造例については全く見当たらない。

【０００６】そこで、本発明では、新規な(1,5)-$\beta$－グルコフラナン誘導体、およびその製造方法の提供を課題とした。

【０００７】

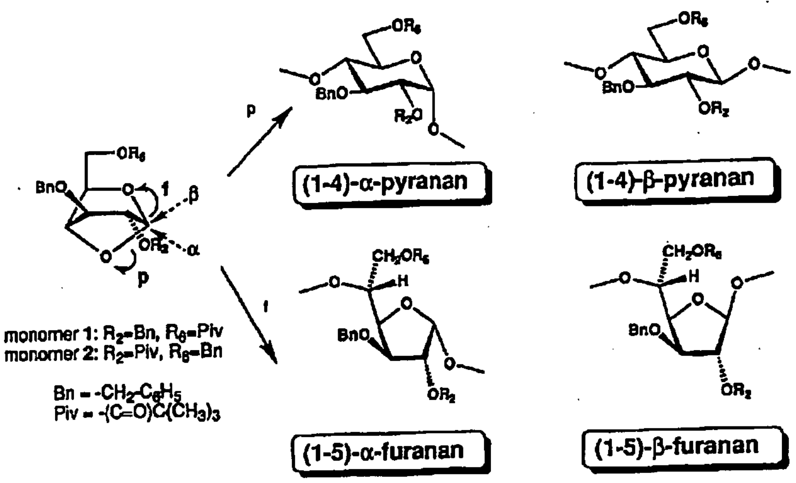
【課題を解決するための手段】上記課題は、1,4-無水グルコース誘導体を開環重合させることにより、解決を図った。

【０００８】1,4-無水グルコース誘導体の開環重合によるグルカンの製造において、重要なポイントは、結合位置、および結合様式の問題である。結合位置の問題は、1,4-無水グルコース誘導体には、分子中に２つの環が存在するため、そのどちらが開環するかによって、(1,4)-結合の場合と(1,5)-結合の場合の２つの場合が存在することである。結合様式の問題は、1,4-無水グルコース誘導体同士が結合する際、$\alpha$結合の場合と$\beta$結合の場合の２つの場合が存在することである。

【０００９】したがって、単純に考えても、1,4-無水グルコース誘導体の開環重合では、４種類の多糖（すなわち、(1,4)-$\alpha$－グルコピラナン誘導体、(1,4)-$\beta$－グルコピラナン誘導体、(1,5)-$\alpha$－グルコフラナン誘導体、(1,5)-$\beta$－グルコフラナン誘導体）が生成する可能性が考えられる。

【００１０】

【化４】



【００１１】また、一分子中に、４種類の構造（(1,4)-α－グルコピラナン構造、(1,4)-β－グルコピラナン構造、(1,5)-α－グルコフラナン構造、(1,5)-β－グルコフラナン構造）が混在するおそれもある。

【００１２】そのため、(1,5)-β－グルコフラナン誘導体の製造においては、結合位置の問題（(1,5)-結合だけを作る）、結合様式の問題（β結合のみを作る）を同時に解決する必要が有り、その製造は、非常に困難であった。

【００１３】しかしながら、本発明者らは、特定の1,4-無水グルコース誘導体を特定の重合条件下で開環重合することにより、結合位置の問題、および結合様式の問題を同時に解決することができ、(1,5)-β－グルコフラナン誘導体のみを選択的に製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【００１４】本発明は、特定の1,4-無水グルコース誘導体をモノマーとして用いて開環重合させることを特徴とする(1,5)-β－グルコフラナン誘導体の製造方法、およびこの製造方法により得られる(1,5)-β－グルコフラナン誘導体に関する。

【００１５】本発明の(1,5)-β－グルコフラナン誘導体の製造方法は、具体的には、1,4-アンヒドロ-3,6- ジ-O - ベンジル-2-O- ピバロイル- β-D- グルコピラノシド（monomer ２）を、ルイス酸触媒下、monomer ２を溶解する溶媒（但しニトロベンゼンを除く）中で、 -20℃以下の温度で開環重合させる方法である。

【００１６】本発明の製造方法において、モノマーの選択は重要なポイントである。本発明の製造方法においては、モノマーとして、1,4-アンヒドロ-3,6- ジ-O- ベンジル-2-O- ピバロイル- β-D- グルコピラノシド（monomer ２）を使用する。例えば、1,4-アンヒドロ-2,3- ジ-O- ベンジル-6-O- ピバロイル- β-D- グルコピラノシド（monomer １）をモノマーとして用いても、(1,5)-β－グルコフラナン誘導体を選択的に、高収率に得ることはできない。

【００１７】本発明の製造方法において、使用されるルイス酸としては、五フッ化リン、三フッ化ホウ素／ジエチルエーテル溶液、五塩化アンチモン、四塩化チタン、塩化アルミニウムなどが挙げられる。

【００１８】また、ルイス酸の使用量、言い換えれば、触媒濃度（仕込んだmonomer ２に対する触媒（ルイス酸）のモル比）は、１～15モル％の範囲が適当である。触媒濃度が15％より高い場合（例えば、表３のExperiment No.35）、結合位置、および結合様式の制御性が低下し、(1,5)-β－グルコフラナン誘導体を高収率に得ることができない。

【００１９】本発明の製造方法において、溶媒の選択も重要なポイントである。溶媒の条件としては、monomer ２を溶解する溶媒であることが第１条件ではあるが、必ずしもそのような溶媒がよいとは限らない。例えば、溶媒としてニトロベンゼンを用いた場合（例えば、表３のExperiment No.38、あるいはNo.39 ）には、(1,5)-α－グルコフラナン誘導体、あるいは(1,4)-β－グルコピラナン誘導体の生成が優先し、(1,5)-β－グルコフラナン誘導体は、ほとんど得ることができない。好ましく用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、またはジブロモメタンなどのハロゲン化炭化水素や、トルエン、あるいはニトロメタンなどが挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いてもよいし、２種類以上混合して用いて

もよい。

【００２０】本発明の製造方法において、反応温度については、-20℃以下の温度が望ましい。反応温度が -20℃より高い場合（例えば、表３のExperiment No.27）、結合様式の規則性が悪くなり、(1,5)-β－グルコフラナン誘導体を低収率にしか得ることができない。

【００２１】また、反応時間は、特に制限されるものではないが、例えば、10～60時間程度が適当である。

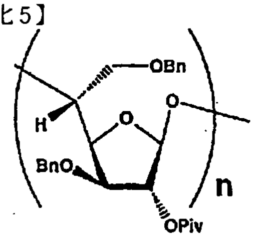
【００２２】本発明の製造方法による生成物の同定は、$^{13}$Ｃ－ＮＭＲスペクトル、比旋光度などにより決定した。例えば、表３のExperiment No.31の生成物の場合を例にとり説明すると、図２に示したその$^{13}$Ｃ－ＮＭＲスペクトルにおいて、ケミカルシフト108ppmに１本のピークが認められる。グルカンの$^{13}$Ｃ－ＮＭＲスペクトルにおいて、一般に、還元末端であるＣ－１位のピークが、β結合では105ppm付近に、α結合では100ppm付近にでることが知られている。それ故、この生成物は、β結合であることが示唆される。また、ピークが１本であることから、１種類の結合しか存在しないこと、すなわち、１種類の結合位置、結合様式を有する多糖であることがわかる。また、一般に、比旋光度についても、β結合は負の値を、α結合は正の値を示すことが知られている。この生成物の比旋光度が、－69°であることから、比旋光度のデータからもβ結合であることが裏付けられる。すなわち、ＮＭＲスペクトル、比旋光度のデータより、この生成物は、(1,5)-β－グルコフラナン誘導体、あるいは(1,4)-β－グルコピラナン誘導体であると推測される。

【００２３】この生成物をアセチル化してアセチル化糖に変換し、$^{13}$Ｃ－ＮＭＲスペクトルを測定したところ、Ｃ－１のケミカルシフトが106.2ppmであった。この値は、セルローストリアセテート（言い換えれば、(1,4)-β－グルコピラナンのアセチル化誘導体）の文献値と一致しない値であり、それ故、この生成物は、(1,5)-β－グルコフラナン誘導体と同定される。

【００２４】本発明の製造方法により製造される(1,5)-β－グルコフラナン誘導体は、具体的には、一般式（１）で表される(1,5)-β－グルコフラナン誘導体である。

【００２５】

【化５】



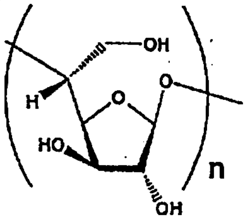
（１）

（ここで、Ｐｉｖは、ピバロイル基を表し、Ｂｎは、ベンジル基を表す。ｎは、２～50の整数を表す。）

【００２６】本発明の製造方法により製造される(1,5)-β－グルコフラナン誘導体は、保護基を、例えばBirch還元などにより脱保護し、全ての水酸基がフリーである(1,5)-β－グルコフラナンに変換することも容易である。すなわち、一般式（１）で表される(1,5)-β－グルコフラナン誘導体は、容易に、一般式（２）で表される(1,5)-β－グルコフラナンに変換することができる。

【００２７】

【化６】



（２）

（ここで、ｎは、２～50の整数を表す。）

【００２８】また、本発明の製造方法により製造される(1,5)-β－グルコフラナン誘導体は、ピバロイル基のみを選択的に脱保護する条件（例えば、温和なエステルのアルカリ加水分解など）で、脱保護することにより、Ｃ－２位の水酸基のみフリーである誘導体を得ることが可能であり、あるいはベンジル基のみを選択的に脱保護する条件（例えば、接触還元など）で、脱保護することにより、Ｃ－３、Ｃ－６位の水酸基のみフリーである誘導体を得ることも可能である。

【００２９】本発明の製造方法により製造される(1,5)-β－グルコフラナン誘導体、あるいはその誘導体から変換される(1,5)-β－グルコフラナンは、全く新規なグルカンであり、キレート能、無（低）毒性、特異的な細胞認識などの生理活性などが期待され、またアフィニティークロマトグラフィーの担体、ドラッグデリバリーの担体、有用菌保持担体、重金属イオン捕捉剤、吸着剤、サイズ剤、歯科用充填剤、化粧品、ゲル濾過膜などへの応用も考えられる。

【００３０】

【作用】本発明の製造方法により、(1,5)-β－グルコフラナン誘導体のみを選択的、かつ高収率に得ることができる理由についての詳細な理由は、未だ解明されていない。しかしながら、次のように推測される。

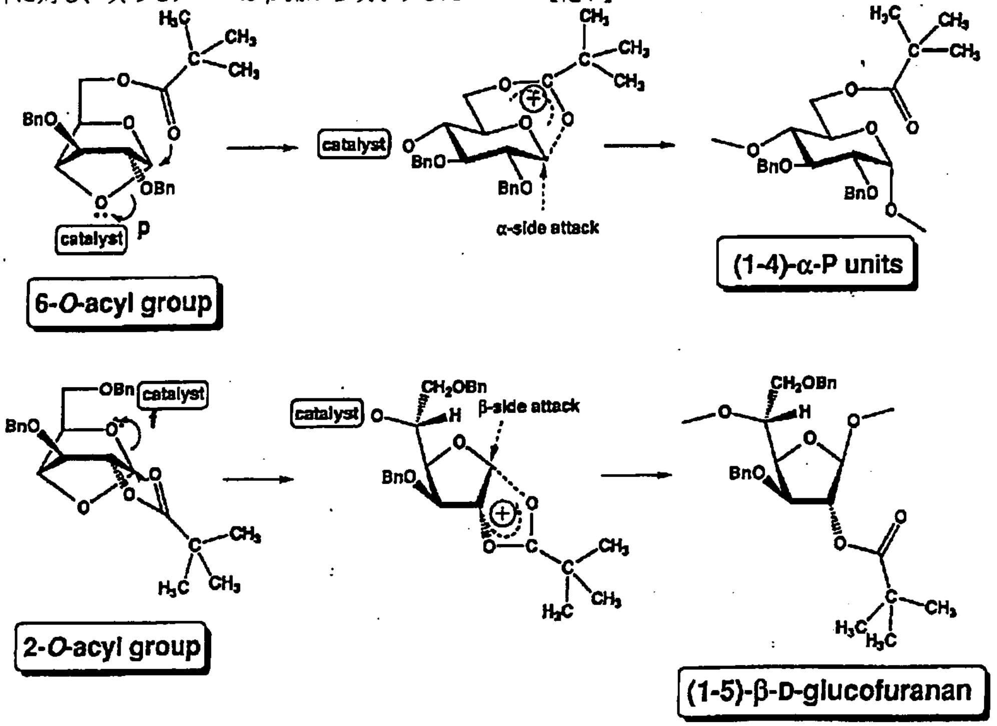
【００３１】monomer １では、α体が優先的に、monomer ２では、β体が優先的に生成したことから、Ｃ－２位とＣ－６位のアシル基の働きが重要であると思われる。すなわち、monomer １はＣ－６位にアシル基を有しているので、重合時にＣ－６位のアシル基が隣接基関与により反応サイトであるＣ－１位をβ側から攻撃し、アシロニウムイオン中間体を生成する。そのため、この中間体に対し、次のモノマーはα側から攻撃するため、α結合が優先的に得られる。

【００３２】一方、monomer ２はＣ－２位にアシル基を有しているので、重合時にＣ－２位のアシル基が隣接基

関与により反応サイトであるC－1位をα側から攻撃し、アシロニウムイオン中間体を生成する。そのため、この中間体に対し、次のモノマーはβ側から攻撃するため、β結合が優先的に得られる。

【0033】

【化7】



【0034】したがって、(1,5)-β－グルコフラナン誘導体の製造には、C－2位にアシル基を導入することが必須の条件である。アシル基としては、アセチル基、ベンゾイル基、フェニルカルバモイル基、ピバロイル基などが考えられるが、ピバロイル基が最も好ましいものである。

【0035】いずれにせよ、アシル基の電子的効果が開環重合の制御に大きな役割を果たしていると思われる。

【0036】

【実施例】

（重合方法）重合は、$1\times10^{-3}$ Torrの真空条件下で、真空反応ライン（Cell.Commun.vol.1,No.1 (1994) P17 などを参照）で行った。monomer を、真空反応ラインの重合アンプル中で、真空ポンプで一晩減圧して、乾燥させた。この重合アンプルに、所定の触媒濃度のルイス酸を溶解させた無水化溶媒を加え、所定の反応温度で、所定の反応時間反応させた。溶媒の無水化は、例えば、塩化メチレンの場合、五酸化リンで乾燥後、蒸留して調整した。反応は、所定の反応温度で、反応液に冷メタノールを加え、終了させた。反応液は、酢酸エチル／クロロホルム（体積比＝1：1）の混合溶媒により希釈し、水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮し生成物を得た。さらに、その生成物をn-ヘキサンで洗浄し、乾燥させ重合物を得た。

【0037】表1に、1,4-無水グルコース誘導体の重合の反応条件、および結果を示す。表1には、モノマーの種類、触媒（開始剤）の種類、触媒濃度（仕込んだモノマーに対する触媒のモル比）、溶媒の種類、溶媒 100ml に対するモノマー量（g数）、反応温度、反応時間、反応収率、得られた生成物の平均分子量（表1では、分子量を1000で割った値：M（分子量）$\times10^{-3}$ を記載している。）、得られた生成物の平均重合度について記載する。なお、平均分子量は、テトラヒドロフラン中で、ゲルパーメーションクロマトグラフィー（GPC）により解析した。カラムは、GPC用カラム（商品名：Shodex KF802、あるいはKF803 ／昭和電工（株）製）を使用し、流速 1.0ml/minで測定し、ポリスチレン換算により、平均分子量を求めた。また、平均重合度は、得られた平均分子量より計算により求めた。

【0038】

【表1】

**表１**

| Experimental No. | monomer | initiator | concn, mol % | solv | monomer/solv, g/100mL | temp, °C | time, h | yield, % | $10^{-3}$ $M_{GPC}$ | DP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | $PF_5$ | 40 | $CH_2Cl_2$ | 100 | -78 | 189 | 74 | 8.1 | 18.9 |
| 2 | 1 | $PF_5$ | 20 | $CH_2Cl_2$ | 100 | -78 | 192 | 56 | 7.0 | 16.6 |
| 3 | 1 | $PF_5$ | 5 | $CH_2Cl_2$ | 100 | -78 | 192 | 54 | 9.4 | 22.1 |
| 4 | 1 | $PF_5$ | 20 | $CH_2Cl_2$ | 50 | -30 | 252 | 88 | 4.0 | 9.5 |
| 5 | 1 | $PF_5$ | 5 | $CH_2Cl_2$ | 100 | -30 | 191 | 83 | 12.5 | 29.3 |
| 6 | 1 | $PF_5$ | 20 | $CH_2Cl_2$ | 50 | 0 | 252 | 80 | 4.2 | 9.8 |
| 7 | 1 | $PF_5$ | 5 | $CH_2Cl_2$ | 100 | 0 | 229 | 62 | 7.2 | 16.8 |
| 9 | 1 | $PF_5$ | 5 | $CH_2Cl_2$ | 100 | 20 | 231 | 62 | 5.3 | 12.4 |
| 11 | 1 | $PF_5$ | 20 | toluene | 50 | -30 | 262 | 64 | 4.9 | 11.5 |
| 12 | 1 | $PF_5$ | 5 | toluene | 50 | -30 | 233 | 18 | 4.9 | 11.6 |
| 14 | 1 | $BF_3 \bullet Et_2O$ | 5 | $CH_2Cl_2$ | 100 | -30 | 238 | 78 | 15.0 | 35.2 |
| 16 | 1 | $SbCl_5$ | 5 | $CH_2Cl_2$ | 100 | -30 | 166 | 72 | 5.8 | 13.6 |
| 21 | 2 | $PF_5$ | 15 | $CH_2Cl_2$ | 50 | -30 | 22 | 54 | 3.8 | 8.9 |
| 22 | 2 | $PF_5$ | 10 | $CH_2Cl_2$ | 50 | -30 | 21 | 80 | 7.3 | 17.1 |
| 23 | 2 | $PF_5$ | 5 | $CH_2Cl_2$ | 50 | -30 | 34 | 87 | 9.4 | 22.0 |
| 24 | 2 | $PF_5$ | 5 | $CH_2Cl_2$ | 33 | -30 | 23 | 61 | 6.7 | 15.8 |
| 25 | 2 | $PF_5$ | 5 | $CH_2Cl_2$ | 25 | -30 | 27 | 71 | 5.3 | 12.4 |
| 26 | 2 | $PF_5$ | 1 | $CH_2Cl_2$ | 50 | -30 | 39 | 13 | 7.3 | 17.2 |
| 27 | 2 | $PF_5$ | 5 | $CH_2Cl_2$ | 50 | 0 | 21 | 91 | 1.9 | 4.4 |
| 28 | 2 | $PF_5$ | 5 | $CH_2Cl_2$ | 50 | 20 | 15 | 74 | 1.4 | 3.3 |
| 29 | 2 | $PF_5$ | 2 | $CH_2Cl_2$ | 50 | 30 | 13 | 63 | 2.4 | 5.7 |
| 30 | 2 | $PF_5$ | 5 | toluene | 100 | -30 | 32 | 65 | 12.8 | 30.1 |
| 31 | 2 | $PF_5$ | 5 | toluene | 50 | -30 | 25 | 100 | 13.0 | 30.8 |
| 32 | 2 | $PF_5$ | 1 | toluene | 50 | -30 | 38 | 60 | 18.1 | 42.6 |
| 33 | 2 | $PF_5$ | 5 | toluene | 50 | 20 | 15 | 83 | 2.3 | 5.5 |
| 34 | 2 | $PF_5$ | 5 | toluene | 50 | 50 | 12 | 86 | 3.8 | 8.9 |
| 35 | 2 | $PF_5$ | 20 | toluene | 50 | 80 | 15 | 58 | 1.4 | 3.3 |
| 36 | 2 | $PF_5$ | 5 | $CH_2ClCH_2Cl$ | 50 | -30 | 41 | 86 | 7.3 | 17.1 |
| 37 | 2 | $PF_5$ | 5 | $CH_3NO_2$ | 50 | -28 | 27 | 52 | 8.0 | 18.7 |
| 38 | 2 | $PF_5$ | 5 | nitrobenzene | 50 | 20 | 24 | 85 | 1.4 | 3.1 |
| 39 | 2 | $PF_5$ | 5 | nitrobenzene | 50 | 50 | 24 | 40 | 1.3 | 3.0 |
| 40 | 2 | $BF_3 \bullet Et_2O$ | 5 | $CH_2Cl_2$ | 50 | -30 | 60 | 78 | 7.5 | 17.6 |
| 41 | 2 | $SbCl_5$ | 5 | $CH_2Cl_2$ | 50 | -30 | 20 | 100 | 3.4 | 8.1 |

【００３９】表２に、monomer １を用いた場合の重合の反応条件、および結果をまとめた。表２には、触媒（開始剤）の種類、触媒濃度、反応温度、生成物の比旋光度、生成物の構造の比率について記載する。比旋光度は、旋光度計（商品名：JASCO DIP-4 ／日本分光（株）製）で、クロロホルム中、25℃で測定した。生成物の構造の比率については、核磁気共鳴スペクトル測定装置（商品名：JEOL FX-90 FT-NMR ／（株）日本電子製）により、$^{13}$Ｃ－ＮＭＲスペクトルを測定し、還元末端であるＣ－１位のピーク強度により算出した。

【００４０】

【表２】

**表２**

Polymerization of 1,4-Anhydro-2,3-di-*O*-benzyl-6-*O*-pivaloyl-α-D-glucopyranose [a]

| Experimental No. | initiator | concn, mol % | temp, °C | [α]D, deg | polymer structure, % [b] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | (1-5)-α-F | (1-5)-β-F | (1-4)-α-P | (1-4)-β-P |
| 1 | $PF_5$ | 40 | -78 | +94.9 | 58 | 0 | 42 | 0 |
| 2 | $PF_5$ | 20 | -78 | +82.1 | 44 | 0 | 46 | 10 |
| 3 | $PF_5$ | 5 | -78 | +90.2 | 42 | 0 | 41 | 17 |
| 4[c] | $PF_5$ | 20 | -30 | +78.4 | 54 | 16 | 22 | 8 |
| 5 | $PF_5$ | 5 | -30 | +86.6 | 72 | 0 | 22 | 6 |
| 6[c] | $PF_5$ | 20 | 0 | +68.2 | 37 | 14 | 32 | 17 |
| 7 | $PF_5$ | 5 | 0 | +83.7 | ca. 100 | 0 | trace | trace |
| 9 | $PF_5$ | 5 | 20 | +80.0 | 69 | 0 | 22 | 9 |
| 11 | $PF_5$ | 20 | -30 | +77.2 | 62 | trace | 17 | 21 |
| 12[c, d] | $PF_5$ | 5 | -30 | +108 | 91 | 0 | 9 | trace |
| 14[c, d] | $BF_3 \bullet Et_2O$ | 5 | -30 | +65.7 | 55 | 6 | 24 | 15 |
| 16[c] | $SbCl_5$ | 5 | -30 | +56.7 | 71 | 16 | 0 | 13 |

[a] monomer/solv., 100 g/100 ml except c; 50 g/100 ml. [d] solvent; toluene.

[b] Determined from the proportion of anomeric peaks in 13C-NMR spectrum of Poly(1).

【００４１】表３に、monomer ２を用いた場合の重合の反応条件、および結果をまとめた。表２には、触媒（開始剤）の種類、触媒濃度、溶媒の種類、反応温度、生成物の比旋光度、生成物の構造の比率について記載する。生成物の比旋光度、生成物の構造の比率については、表２の場合と同様にして測定した。

【００４２】

【表３】

表３

Polymerization of 1,4-Anhydro-3,6-di-*O*-benzyl-2-*O*-pivaloyl-α-D-glucopyranose [a]

| Experimental No. | initiator | concn, mol % | solv | temp, ℃ | [α]D, deg | polymer structure, % [b] (1-5)-α-F | (1-5)-β-F | (1-4)-α-P | (1-4)-β-P |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 21 | PF5 | 15 | CH2Cl2 | -30 | -57.1 | 4 | 96 | 0 | 0 |
| 22 | PF5 | 10 | CH2Cl2 | -30 | -66.2 | 0 | ca. 100 | 0 | 0 |
| 23 | PF5 | 5 | CH2Cl2 | -30 | -66.9 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| 24[c] | PF5 | 5 | CH2Cl2 | -30 | -65.1 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| 25[d] | PF5 | 5 | CH2Cl2 | -30 | -63.7 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| 26 | PF5 | 1 | CH2Cl2 | -30 | -61.2 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| 27 | PF5 | 5 | CH2Cl2 | 0 | -15.7 | 46 | 29 | 0 | 25 |
| 28 | PF5 | 5 | CH2Cl2 | 20 | -5.8 | 65 | 0 | 0 | 35 |
| 29 | PF5 | 2 | CH2Cl2 | 30 | -36.0 | 22 | 72 | 6 | 0 |
| 30[e] | PF5 | 5 | toluene | -30 | -69.1 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| 31 | PF5 | 5 | toluene | -30 | -69.3 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| 32 | PF5 | 1 | toluene | -30 | -61.2 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| 33 | PF5 | 5 | toluene | 20 | -5.0 | 37 | 44 | 12 | 7 |
| 34 | PF5 | 5 | toluene | 50 | -49.6 | 9 | 91 | 0 | 0 |
| 35 | PF5 | 20 | toluene | 80 | +3.4 | 48 | 17 | 0 | 35 |
| 36 | PF5 | 5 | CH2ClCH2Cl | -30 | -64.6 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| 37 | PF5 | 5 | CH3NO2 | -28 | -76.0 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| 38 | PF5 | 5 | nitrobenzene | 20 | +3.5 | 53 | 0 | 5 | 42 |
| 39 | PF5 | 5 | nitrobenzene | 50 | +3.0 | 48 | 0 | 0 | 52 |
| 40 | BF3•Et2O | 5 | CH2Cl2 | -30 | -69.3 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| 41 | SbCl5 | 5 | CH2Cl2 | -30 | -65.6 | 0 | 100 | 0 | 0 |

[a] monomer / solv., 50 g/100 ml except c; 33, d; 25, and e; 100 g/100 ml.

[b] Determined from the proportion of anomeric peaks in 13C-NMR spectrum of poly(2).

【００４３】＊2-0-ピバロイル-3,6- ジ-0- ベンジル-(1-5)- β-D- グルコフラナン（(1,5)-β－グルコフラナン誘導体（１））に関するデータ

$^1$Ｈ－ＮＭＲ（δ、ppm ）：5.14(1H,s,H-1), 5.17(1H,s,H-2), 3.87(1H,d,H-3), 4.05(1H,dd,H-4), 4.15(1H,m,H-5), 3.64(1H,d,H-6a), 3.46(1H,dd,H-6b), 4.61(2H,d,benzyl-Ha), 4.38(2H,d,benzyl-Hb), 4.36(2H,s,benzyl-Hc).

$^{13}$Ｃ－ＮＭＲ（δ、ppm ）：107.95(C-1), 79.61(C-2), 79.95(C-3), 80.41(C-4), 74.96(C-5), 70.09(C-6), 71.67,73.33(benzyl-C).

((1,5)-β－グルコフラナン誘導体（１）の脱保護）

(1,5)-β－グルコフラナン誘導体（１）（25.6mg）をトルエン（0.2ml）／1,2-ジメトキシエタン(0.2ml）の混合溶媒に溶解した。この溶液を、 -78℃の温度で、液体アンモニア（ 5ml）中に金属ナトリウムの小片を溶かした溶液に滴下し、２時間反応させた。反応後、塩化アンモニウム、および少量の水を加え、生成物を透析により精製し、凍結乾燥して(1,5)-β－グルコフラナン（２）(4.7mg）を得た。

【００４４】

＊(1,5)-β－グルコフラナン（２）に関するデータ

比旋光度：-204°（C=0.1, 水）

【００４５】

【発明の効果】以上、述べてきたように、本発明の製造方法を用いることによって、新規な(1,5)-β－グルコフラナン誘導体（１）、あるいは(1,5)-β－グルコフラナン（２）を製造することが可能となった。これらの新規な多糖は、新しい機能性材料の素材として期待される。

【図面の簡単な説明】

【図１】 2-0-ピバロイル-3,6- ジ-0- ベンジル-(1-5)- β-D- グルコフラナン（(1,5)-β－グルコフラナン誘導体（１））の$^1$Ｈ－ＮＭＲスペクトル

【図２】 2-0-ピバロイル-3,6- ジ-0- ベンジル-(1-5)- β-D- グルコフラナン（(1,5)-β－グルコフラナン誘導体（１））の$^{13}$Ｃ－ＮＭＲスペクトル

【図３】 2-0-ピバロイル-3,6- ジ-0- ベンジル-(1-5)- β-D- グルコフラナン（(1,5)-β－グルコフラナン誘導体（１））、および(1,5)-β－グルコフラナン（２）のＩＲスペクトル

【図４】 (1,5)-β－グルコフラナン（２）の$^{13}$Ｃ－ＮＭＲスペクトル

【図1】

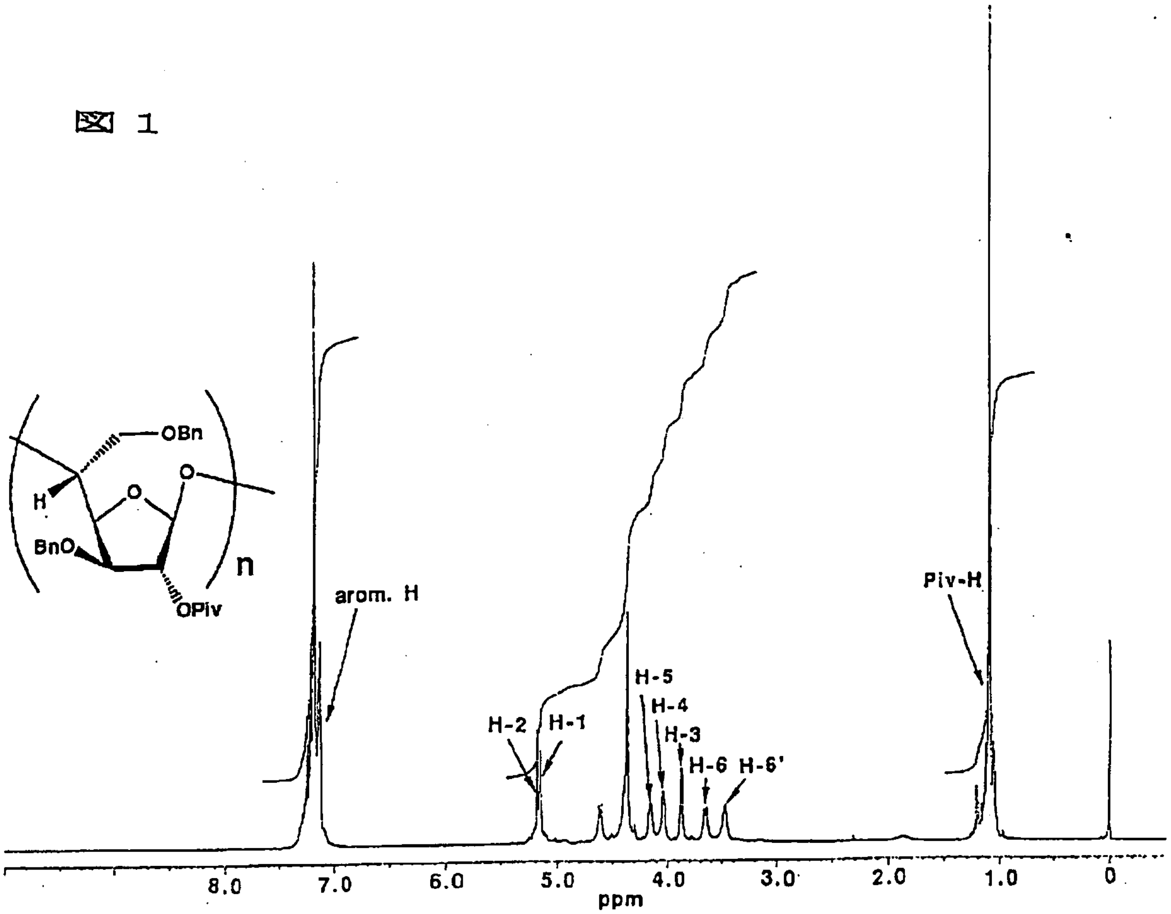


図 1
OBn
O
H
BnO
n
OPiv
arom. H
H-2
H-1
H-5
H-4
H-3
H-6
H-6'
Piv-H
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
ppm

【図4】

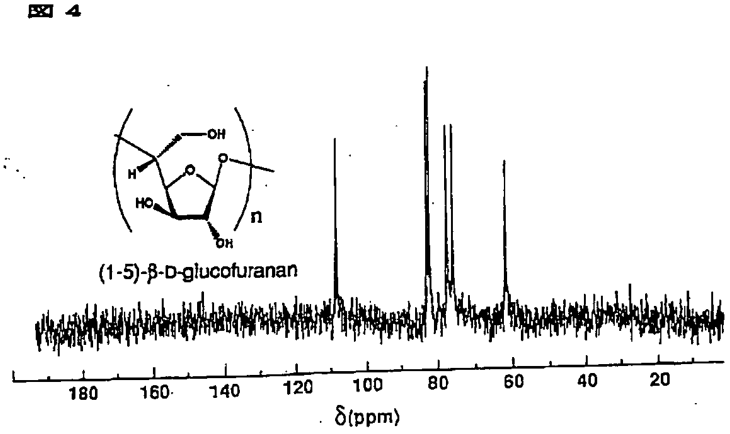
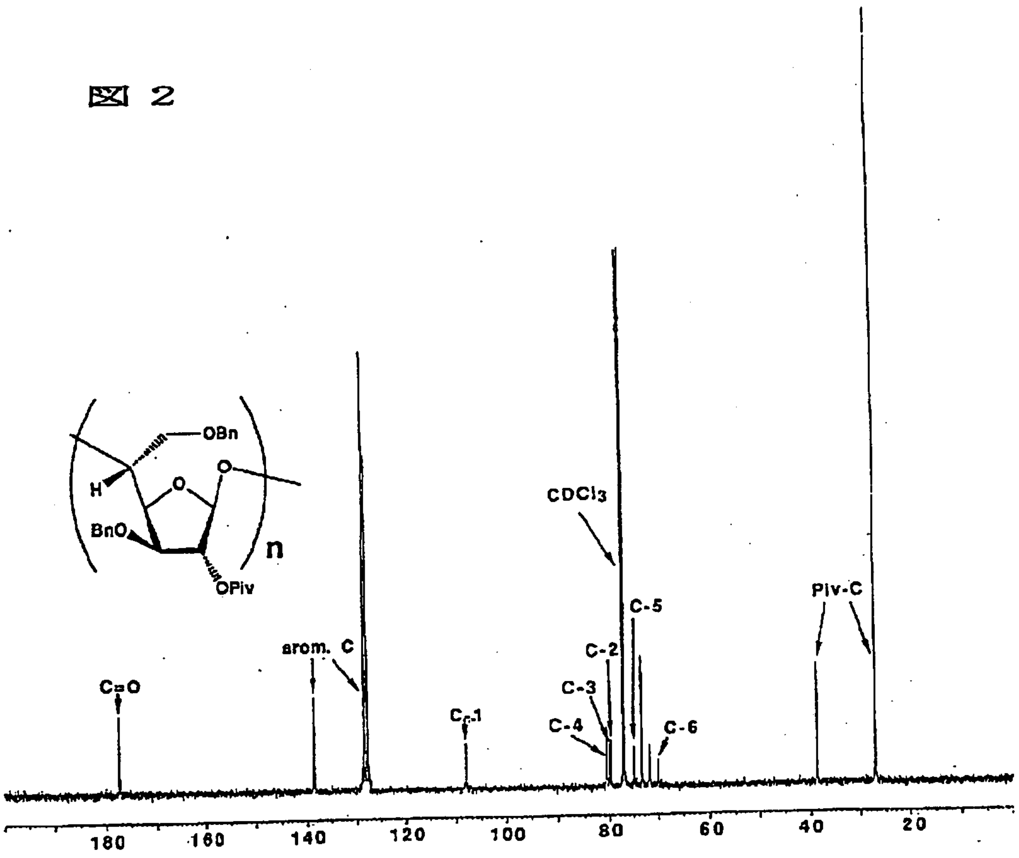


図 4
OH
H
O
HO
OH
n
(1-5)-β-D-glucofuranan
180
160
140
120
100
80
60
40
20
δ(ppm)

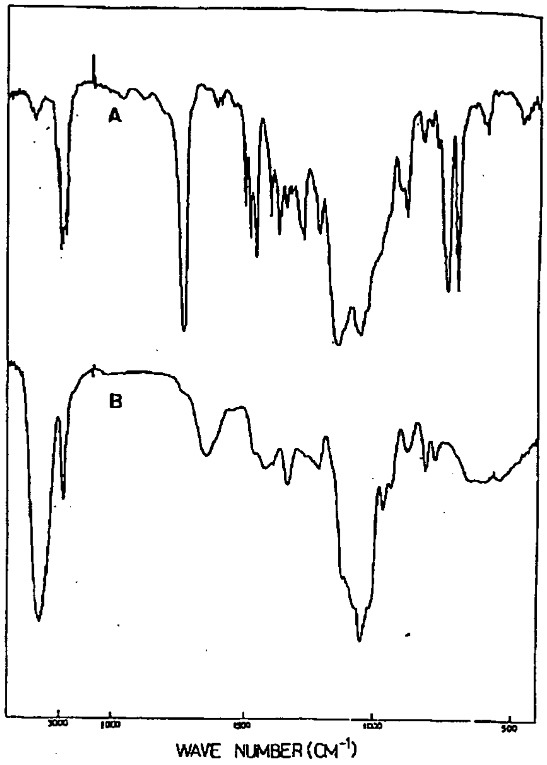
【図2】

図 2


OBn
O
H
O
BnO
OPiv
n
C=O
arom. C
C-1
C-4
C-3
C-2
CDCl₃
C-5
C-6
Piv-C
180
160
140
120
100
80
60
40
20

【図3】

図 3



## This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☑ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☑ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☑ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** ______

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**
**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**